

/.

Über raumisomere
Diphenylbernsteinsäurenitrile.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

L. Chalanay

aus

Kischineff (Russland).



Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1892.



Vor längerer Zeit erhielt Reimer[1]) bei der Reduktion von Diphenylmaleinsäureanhydrid, neben der α-Dibenzyldicarbonsäure, welche schon früher von Franchimont[2]) bei Behandlung des Phenylbromessigesters mit Cyankalium und nachherigem Verseifen mit Kalilauge erhalten wurde, noch eine Isomere, die er als β-Dibenzyldicarbonsäure resp. Diphenylbernsteinsäure bezeichnete; beide Säuren wurden von ihm als strukturverschieden angesehen und für dieselben folgende Formeln aufgestellt:

α-Diphenylbernsteinsäure.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - COOH \\ | \\ C_6H_5 - CH - COOH \end{array}$$

β-Diphenylbernsteinsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 - CH_2 \end{array}$$

Doch wurden dieselben später aufgegeben, da sie den Thatsachen nicht entsprechen.

Zuletzt stellte W. Roser[3]) andere strukturverschiedene Formeln auf, indem er eine Säure als Di-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1802.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. V, 1048.

3) Ber. d. chem. Ges. XV, 2347 und Ann. Chem. Pharm. 240, 134.

carbonsäure auffasst, die andere dagegen als γ-Dioxy-γ-Lacton:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH\,COOH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CH\,COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - C \begin{array}{l} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown \end{array} \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad \rangle O \\ C_6H_5 - CH - CO \diagup \end{array}$$

Da in den fraglichen Säuren zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, so lag es nahe zu erwägen, ob die Diphenylbernsteinsäuren vielleicht der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie entsprächen und somit ihre Isomerie auf die räumliche Anordnung der Atome sich zurückführen liesse.

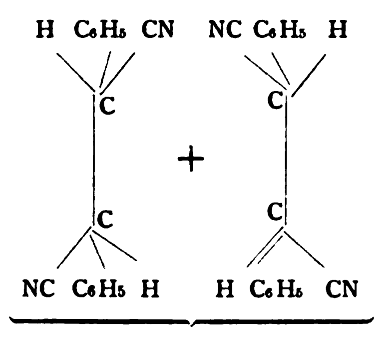
Ein geeignetes Mittel zur Feststellung der Ursache der Isomerie beider Säuren glaubte ich in den entsprechenden Nitrilen zu finden. Liessen sich nämlich die entsprechenden Nitrile der beiden Diphenylbernsteinsäuren darstellen, so würde zweifellos der Grund der Isomerie nicht in der Strukturverschiedenheit der beiden Säuren, sondern in der räumlichen Anordnung der Atome und Atomgruppen liegen.

In der That gelang es, nach dem im experimentellen Teil zu beschreibenden Methode, zwei isomere Diphenylbernsteinsäurenitrile zu erhalten: Das eine Nitril, welches der β-Diphenylbernsteinsäure entspricht, hat den Schmelzpunkt 239—240°, ist stabil und liefert beim Verseifen die β-Säure „fumaroide" Form nach Zelinsky[1]); das andere Nitril hat den Schmelzpunkt 159—160°, ist labil, wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Eisessig in das stabile Nitril (vom F. P. 239—240°) umgelagert, liefert beim Verseifen mit concentrierter Salzsäure unter Druck ebenfalls die β-Säure und entspricht also der labilen α-Diphenylbernsteinsäure „maleïnoïde" Form.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 3169.

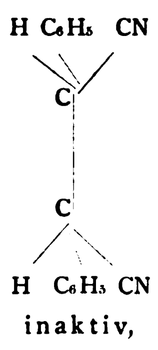
Der Le Bel[1])-van't Hoff'schen[2]) Theorie gemäss sollte man den Weinsäuren entsprechend vier isomere Diphenylbernsteinsäuren resp. deren Nitrile erhalten: I. rechtsdrehendes Nitril, II. linksdrehendes, III. inaktives Nitril und IV. Gemisch von rechts- und linksdrehendem Nitril zu gleichen Teilen. Bis jetzt ist es freilich nicht gelungen, bei den symmetrisch-substituierten Bernsteinsäuren aktive Säuren zu erhalten; trotz der zahlreichen Versuche von Bischoff und Walden[3]) eine Spaltung einer der synthetisch dargestellten inaktiven Säuren zu bewerkstelligen. Man nimmt jetzt an, dass die stabile Säure einem Gemisch aus gleichen Teilen rechts- und linksdrehender Modifikation der Weinsäure, die labile Säure dagegen der inaktiven Mesoweinsäure entspricht. Auf die Diphenylbernsteinsäurenitrile bezogen, gestalten sich dann die Verhältnisse in folgender Weise:



das entspräche dem Diphenylbernsteinsäurenitril vom Schmelzpunkt 239—240°.

---

1) Bull. de la Soc. Chim. 22, 337.
2) Dix années dous l'histoire d'une théorie (R. 1887).
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 1822.



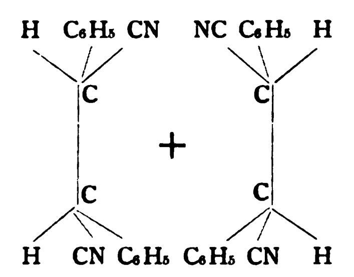
inaktiv,

das ist das isomere Diphenylbernsteinsäure-nitril vom Schmelzpunkt 160°.

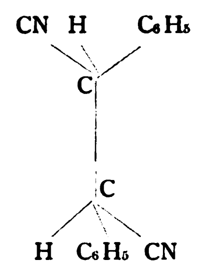
Die korrespondierende Stellung der Cyangruppen bei der letzten Form lässt sich erklären, durch den leichten Übergang der zugehörigen Säure in das Anhydrid, wie aus den Untersuchungen von Reimer[1]), Anschütz und Bendix[2]), und Tillmanns[3]) hervorgeht.

J. Wislicenus erweiterte die Theorie von Le Bel und van't Hoff in seiner Abhandlung „über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" [4]), indem er auf die elektropositive und elektronegative Natur der Atomgruppen hinweist. Er teilt danach die Verbindungen in stabile und labile, je nachdem die Atomgruppen mit verschiedenen oder mit gleichen Atomgruppen in korrespondierender Stellung sind; in letzterem Falle kann durch Drehung die stabile Form entstehen. So muss den Wislicenus'schen Ansichten nach, das stabile Diphenylbernsteinsäurenitril, das der Traubensäure entspricht, folgende Anordnung haben:

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1803.
2) Ann. d. Chem. Pharm. 259, 73.
3) Ann. d. Chem. Pharm. 258, 90.
4) Abhdlgn. d. sächs. Ges. d. Wiss. XXIV.



und das labile Diphenylbernsteinsäurenitril, das der Mesoweinsäure entspricht, wird durch Drehung folgende Anordnung besitzen:



Also nach J. W i s l i c e n u s ist die meist begünstigte Anordnung die folgende:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & CN & H \\ | & | & | \\ CN & C_6H_5 & H \end{array}$$

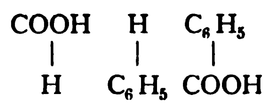
während der weniger begünstigten Form die Anordnung:

$$\begin{array}{ccc} CN & H & C_6H_5 \\ | & | & | \\ H & C_6H_5 & CN \end{array}$$ entspricht;

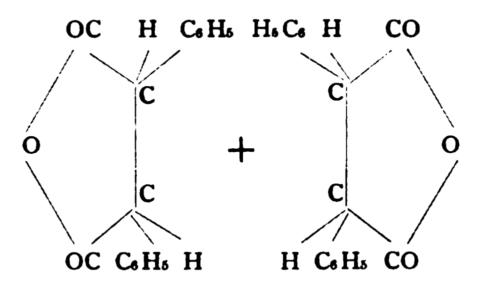
beim Verseifen liefert das stabile Nitril die β-Diphenylbernsteinsäure:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & COOH & H \\ | & | & | \\ COOH & C_6H_5 & H \end{array}$$

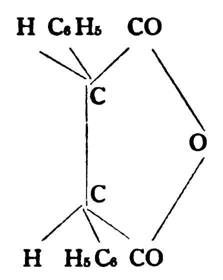
und das labile Nitril die α-Diphenylbernsteinsäure:



In den beiden isomeren Säuren stehen die Carboxylgruppen nicht in korrespondierender Stellung und so muss man annehmen, dass zur Bildung der Anhydride eine weitere Drehung stattfindet; es wird dabei ein Widerstand überwunden, der, wie A. v. Baeyer[1]) mit Recht bemerkt, wohl kaum sehr verschieden sein wird; man erhält dabei aus der stabilen Form das β-Anhydrid:



aus der labilen Form das α-Anhydrid:



Diese Anhydride entstehen, wie Anschütz und Bendix[2]) gefunden haben, bei Einwirkung von Acetyl-

---

1) Ann. d. Chem. Pharm. 258, 183.
2 Ann. d. Chem. Pharm. 259, 73—76.

chlorid auf die entsprechenden Säuren: Das α-Diphenylbernsteinsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur, das β-Diphenylbernsteinsäureanhydrid dagegen nur im geschlossenen Rohr bei Wasserbadhitze. Die β-Diphenylbernsteinsäure, wie auch ihr Anhydrid (vom Schmelzpunkt 110—111°) lagern sich beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte in das α-Anhydrid um (Schmelzpunkt 112—113° nach Tillmanns, F.-P. 115 bis 116° nach Anschütz-Bendix), wie die Untersuchungen von Reimer[1]), Tillmanns[2]) und Anschütz und Bendix[3]) zeigen.

Nach Wislicenus muss das β-Diphenylbernsteinsäureanhydrid die beständigere Modifikation sein, da hier verschiedene Atomgruppen in korrespondierender Stellung stehen, während das α-Diphenylbernsteinsäureanhydrid die labile Form darstellt. — Doch zeigen die Thatsachen gerade das Umgekehrte: wie oben gezeigt wurde, ist das α-Anhydrid die stabile Modifikation.

Diese Widersprüche in den Wislicenus'schen Ansichten lassen sich ganz gut und ungezwungen nach den theoretischen Spekulationen A. v. Baeyers[4]) erklären, bei denen derselbe die Isomerie der substituierten Bernsteinsäuren analog derjenigen der Hexahydrophtalsäuren annimmt. Baeyer nimmt die Alkylgruppen der substituierten Bernsteinsäuren als stets korrespondierend an, wie die Methylengruppen bei den Hexahydrophtalsäuren, und so erhält man folgende räumliche Anordnung: für die stabile oder β-Diphenylbernsteinsäure:

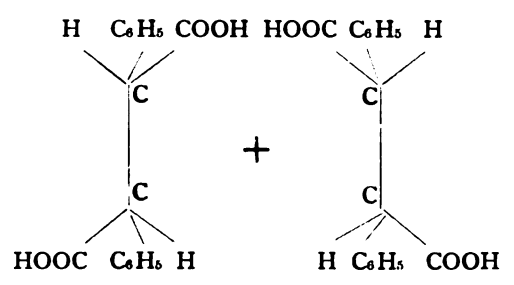
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1808.

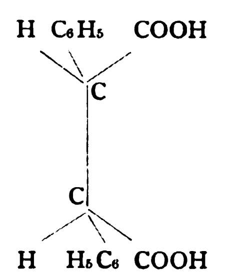
2) Ann. d. Chem. Pharm. 258, 92.

3) loc. cit., S. 85—86.

4) Ann. d. Chem. Pharm. 258, 180—186.



und für die labile oder α-Säure:



In letztem Falle d. h. bei der α-Säure stehen die Carboxylgruppen in korrespondierender Stellung; aus solcher Lage sieht man, dass dieselbe leichter ein Anhydrid geben muss, als die Säure der stabilen Form, deren Carboxyle nicht in korrespondierender Stellung sind. Alles dies steht im Einklang mit den Thatsachen; auch muss das Anhydrid der β-Säure weit unbeständiger sein, als das Anhydrid der α-Säure, auf Grund der „Spannung“ wie A. v. Bayer glaubt, da hier die Carboxylgruppen nicht in Korrespondenz stehen, wodurch auch der leichte Uebergang des β-Diphenylbernsteinsäureanhydrids in das α-Anhydrid sich erklären lässt.

α-Diphenylbernsteinsäureanhydrid:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 & H & CO \\ | & | & | \quad \rangle O. \\ C_6H_5 & H & CO \end{array}$$

β-Diphenylbernsteinsäureanhydrid:

$$\begin{array}{ccc} CO & C_6H_5 & H \\ & |O & | \\ H & C_6H_5 & CO \end{array}$$

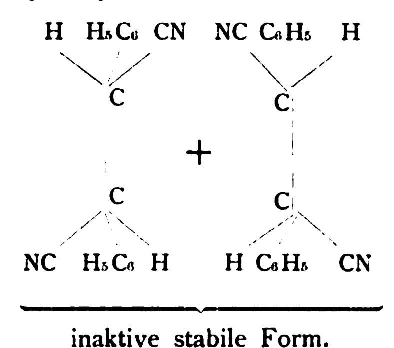
Beim Erhitzen geht (I) in das α-Anhydrid (II) über.

$$\begin{array}{ccc} & I. & \\ CO & C_6H_5 & H \\ & O & \\ H & C_6H_5 & CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} & II. & & \\ H & C_6H_5 & CO & \\ | & | & & >O \\ H & C_6H_5 & CO & \end{array}$$

Man muss also nach A. v. Baeyer annehmen, dass die Alkylgruppen stets in korrespondierender Lage sind. Als Grund für diese Annahme stellt Baeyer die grössere Festigkeit der Bindung der Alkylgruppen untereinander, gegenüber einer solchen zwischen Alkyl und Carboxyl hin.

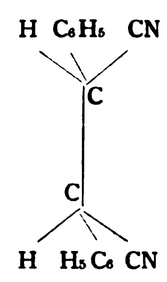
Auf Grund der vorangegangenen theoretischen Spekulationen glaube ich, als allen Analogien entsprechend, folgende räumliche Anordnung der Atomgruppen bei den Diphenylbernsteinsäurenitrilen resp. deren Säuren annehmen zu können:

β-Diphenylbernsteinsäurenitril.



inaktive stabile Form.

α-Diphenylbernsteinsäurenitril.



inaktive labile Form.

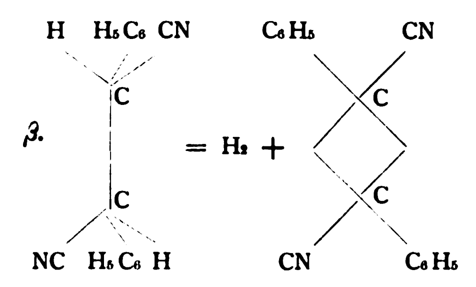
Zuletzt möchte ich noch darauf hinweisen, dass beim Überführen des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils mittelst Natriumalkoholat und Jod in das ungesättigte Nitril, wie auch bei direkter Darstellung desselben immer nur das Diphenylmaleïnsäurenitril entsteht, was auch Reimer[1]) schon beobachtet hat. Beim Verseifen und Ansäuern giebt es das Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Auch aus anderen symmetrisch-substituierten Bernsteinsäuren wurden nur die Anhydride der entsprechend substituierten Maleïnsäuren erhalten, und trotz aller Versuche von Bischoff[2]) bei der Pyrocinchonsäure und Xeronsäure, wie auch beim Diphenylmaleïnsäureanhydrid von Reimer[3]) und Anschütz-Bendix[4]) gelang es nicht fumaroïde Derivate zu erhalten. Es lässt sich danach wohl bezweifeln, ob das Nebenprodukt von über 250° Schmelzpunkt, welches Rügheimer[5]) bei der Darstellung des Diphenylmaleïnsäureanhydrids in kleinen Mengen erhalten hat, wirklich Diphenylfumarsäure war;

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 742.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 1087.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1808.
4) Ann. d. Chem. Pharm. 259, 65.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV, 1626.

dagegen ist es möglich, dass dasselbe identisch mit dem Produkt ist, welches A. Delisle[1]) beim Kochen des Diphenylmaleïnsäureanhydrids mit koncentrierter Natronlauge erhalten hat, es hat den Schmelzpunkt auch über 250°, aber die empirische Zusammensetzung des Diphenylmaleïnsäureanhydrids.

Nimmt man, wie bei gesättigten Verbindungen nach A. v. Baeyer, auch hier bei begünstigter Lage die korrespondierende Stellung der Alkylgruppen an, so muss das Diphenylmaleïnsäurenitril als stabile Form angesehen werden, das Diphenylfumarsäurenitril als labile dagegen.

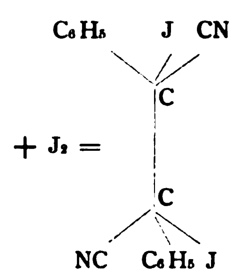
Man kann sich denken, dass bei Herausnahme beider Wasserstoffatome des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils das Diphenylfumarsäurenitril entsteht, welches aber durch die Anziehung der Alkylgruppen, bei Gegenwart von Jod (siehe experimenteller Teil) oder Bromwasserstoff [Reimer[2])] sich in das stabile Diphenylmaleïnsäurenitril (II) umlagert. Den Vorgang kann man sich nach der Art des Wislicenus'schen denken:



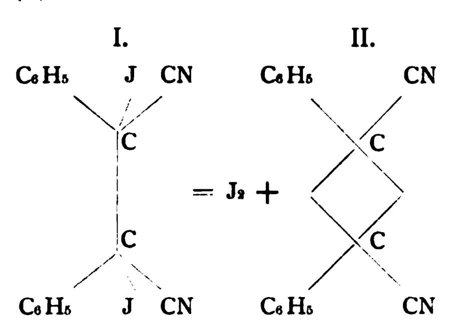
An das erhaltene Diphenylfumarsäurenitril lagert sich Jod unter Bildung des intermediären Dijod-diphenylbernsteinsäurenitrils an:

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 3621.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 742.



es findet eine Drehung (I), indem sich die Alkylgruppen korrespondierend stellen, und gleichzeitig Abspaltung von Jod (II) statt:



Experimenteller Teil.

Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod auf Benzylcyanid.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Diphenylbernsteinsäurenitrils glaubte ich im Benzylcyanid zu finden.

Schon vor längerer Zeit wiesen V. Meyer und seine Schüler[1]) das analoge Verhalten der Methylenwasserstoffatome des Benzylcyanids und des Desoxybenzoins nach. Bald darauf kondensierte E. Knoevenagel[2]) das Desoxybenzoin mit Natriumalkoholat und Jod, und erhielt dabei zwei Körper, denen dieselbe empirische Zusammensetzung zukam, und die als Bidesyl (vom F.-P. 254—255°) und Isobidesyl (vom F.-P. 160°) gemäss ihrer Bildung nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5-CHNa-CO-C_6H_5+J_2=2\,NaJ+\begin{array}{l}C_6H_5-CH-CO-C_6H_5\\ \qquad\quad\;\;|\\ C_6H_5-CH-CO-C_6H_5\end{array}$$

bezeichnet wurden. Ihre Isomerie konnte auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückgeführt werden, eine Annahme, welche

1) Ann. d. Chem. Pharm. 250, 118—140; Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 1233.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 1355.

durch Untersuchungen von V. Meyer in Gemeinschaft mit Garret[1]) und Fehrlin[2]) einerseits und durch Untersuchungen von Japp und Klingemann[3]) andererseits hinlänglich gestützt wurde: Erstere erhielten aus beiden Bidesylen beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak in der Bombe auf 150° C. ein und dasselbe Tetraphenylpyrrol, und Letztere durch Behandeln mit Salzsäure bei 120° C. in der Bombe aus beiden das gleiche Tetraphenylfurfuran.

Ich vermutete nun, dass sich das Benzylcyanid dem Desoxybenzoin analog mit Natriumalkoholat und Jod zu Diphenylbernsteinsäurenitril nach folgenden Gleichungen kondensieren liesse:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5-CH_2-CN+2\,NaOC_2H_5=2\,C_2H_5OH+2\,C_6H_5-CHNa-CN.$$

$$\text{II.}\quad 2\,C_6H_5-CHNa-CN+J_2=2\,NaJ+\begin{array}{l}C_6H_5-CH-CN\\ \qquad\quad\;\,|\\ C_6H_5-CH-CN.\end{array}$$

Der Versuch wurde zuerst in folgender Weise ausgeführt:

3 gr Benzylcyanid wurden in 10 gr absolutem Alkohol gelöst, die berechnete Menge (ca. 0,5 gr) Natrium in alkoholischer Lösung hinzugefügt, noch mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und in das Ganze die berechnete Menge (circa 3 gr) Jod in ätherischer Lösung aus einem Tropftrichter unter stetem Schütteln langsam eingetropft. Sobald alles Jod zugegeben ist, bringt man die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt längere Zeit mit Quecksilber, um den Überschuss an

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 3107.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 553.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 2934.

Jod zu entfernen. Aus der so erhaltenen Lösung wird der Äther durch Eindampfen entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei bleibt ein gelb-brauner, harziger Körper ungelöst, welcher mit Äther aufgenommen, von der wässrigen Schicht getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, beim Einengen des Äthers als gelber Körper sich ausscheidet.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er von den harzigen Produkten getrennt und schliesslich in orange-gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 158° erhalten, welche in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, sowie in vielen anderen Lösungsmitteln löslich sind.

Die Stickstoffanalyse gab Zahlen, die auf das gesuchte Diphenylbernsteinsäurenitril stimmten:

0.1903 gr Substanz gaben 20.4 cbcm feuchten Stickstoff bei 756 mm Quecksilber und 18° C.

Berechnet für $C_6H_5 - CH - CN$ Gefunden

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - CN \\ | \\ C_6H_5 - CH - CN \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden
N	12.07	12.32 %

Da der Schmelzpunkt und die Löslichkeit von den von Reimer[1]) für diesen Körper angegebenen Eigenschaften verschieden waren, so glaubte ich das zweite mögliche isomere Diphenylbernsteinsäurenitril bereits erhalten zu haben. Einer Kohlenwasserstoffbestimmung, sowie seinem Schmelzpunkte und seinen Löslichkeitseigenschaften nach wurde der Körper aber bald als das von Reimer[2]) beschriebene Dicyanstilben erkannt.

0.1842 gr Substanz gaben 0.5626 gr Kohlensäure und 0.0749 gr Wasser.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1799.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 743.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_5-CH-CN$ / $C_6H_5-CH-CN$ (einfach verbunden)	für C_6H_5-C-CN / C_6H_5-C-CN (doppelt verbunden)	
C	82.76	83.48	83.29 %
H	5.17	4.35	4.52 „

Bei der Entstehung des Körpers war, trotzdem nur ein Molekül Natriumalkoholat auf ein Molekül Benzylcyanid zur Anwendung gelangte, doch Ersatz beider Methylenwasserstoffatome durch Natrium eingetreten und, indem die Hälfte des Benzylcyanids unangegriffen blieb, ein ungesättigter Körper gebildet.

Die Ausbeuten an Nitril sind indess bei dieser Arbeitsweise sehr mangelhaft. Selbst wenn man die oben angegebenen Mengen Natriumalkoholat und Jod der Reaktionsgleichung entsprechend verdoppelt, ja wenn man sie verdreifacht, gelingt es nicht die Ausbeute zu erhöhen. Es bilden sich in allen Verdünnungen, auch bei Vermeidung jeder Erwärmung stets viel harzige Produkte und das Nitril entsteht immer nur in einer Ausbeute von 10—20 % der Theorie.

Ganz anders verläuft der Versuch dagegen, wenn man die Reihenfolge der Operationen umkehrt, d. h. wenn man zu der Lösung des Benzylcyanids zunächst Jod in Äther gelöst hinzufügt und alsdann Natriumalkoholat eintropfen lässt. Es entstehen dabei fast keine harzigen Produkte und die Ausbeute an rohem Nitril beträgt 70—90 %.

Man verfährt am besten in folgender Weise:

10 gr Benzylcyanid werden in 50 gr Alkohol gelöst und zu der Lösung das gleiche Volumen Äther und die berechnete Menge (circa 22 gr) Jod in ätherischer Lösung gefügt [zweckmässig wendet man acetonfreien Methylalkohol und alkoholfreien Äther an, um die lästige

Bildung von Jodoform zu vermeiden]. Alsdann lässt man unter stetem Umschütteln und Kühlen mit Eis die berechnete Menge (ca. 4 gr) Natriummethylat aus einem Tropftrichter langsam zutropfen. Ist das ganze Natriummethylat hinzugefügt, so schüttelt man die Lösung zweckmässig mit Quecksilber, um einen Überschuss von Jod zu entfernen. Ohne die ätherische Lösung einzudampfen giebt man Wasser hinzu. Es bilden sich zwei Schichten: eine wässrige, welche Jodnatrium enthält und eine ätherische Lösung, in der das Nitril gelöst ist. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Es hinterbleibt neben etwas unverändertem Benzylcyanid ein fast reiner orange-gelber Körper zurück. Auf den Thonteller gepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisiert bildet er gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 158°. Die Reaktion muss unter guter Kühlung und sehr langsam ausgeführt werden, da sonst die Ausbeute leicht durch Bildung harziger Produkte beeinträchtigt wird; ausserdem muss man längere Zeit mit Quecksilber schütteln, bis die Flüssigkeit vollständig farblos wird; es ist sogar ratsam, die erhaltene farblose Lösung noch einige Zeit stehen zu lassen, da sie sich häufig durch Jodabscheidung, das vielleicht von intermediär gebildeten Jodadditionsprodukten herrührt, von Neuem wieder gelb färbt.

Darstellung des Diphenylmaleïnsäureanhydrids.

Das so gewonnene Nitril lässt sich mit alkoholisch-wässrigem Kali leicht verseifen.

Man verfährt dabei am besten in folgender Weise: Ein Molekül des Nitrils wird in Alkohol gelöst und mit

der doppelten Menge Kali in Wasser gelöst unter Rückfluss gekocht; unter starker Ammoniakentwickelung ist die Verseifung nach einer Stunde beendigt. Die grösste Menge des Alkohols wird abgedampft und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Körper vom Schmelzpunkte 152—154° aus, der beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 155° erhalten wird. Der Körper zeigt die von Reimer[1]) für das Diphenylmaleïnsäureanhydrid angegebenen Eigenschaften.

Um überdies die ungesättigte Natur des Nitrils zu beweisen, versuchte ich es nach Reimer[2]) zu reduzieren. In der That gelang es mit Zink und Salzsäure einen weissen flockigen Körper zu erhalten, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 218° hatte und alle Eigenschaften des Reimer'schen Diphenylbernsteinsäurenitrils besass. Die Ausbeute ist dabei jedoch so mangelhaft, dass es unmöglich war, auf solche Weise gewonnenes Diphenylbernsteinsäurenitril in grösseren Mengen sich zu verschaffen, um eventuell das Auftreten zweier Isomeren beobachten zu können.

Auch umgekehrt kann man, wie weiter unten mitgeteilt wird, aus symmetrischem Diphenylbernsteinsäurenitril, welches nach später zu beschreibenden Methoden dargestellt wurde, zum ungesättigten Nitril gelangen.

Alles dies beweist, dass bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzylcyanid beide Methylenwasserstoffatome substituiert und dann durch Jod herausgenommen werden, unter Bildung des Diphenylmaleïnsäurenitrils.

Den Reaktionsverlauf kann man sich in folgender Weise denken:

---

1) Ber. d. deutsch chem. Ges XIII, 743.
2) loc. cit. 747

Es wird anfangs nur ein Methylenwasserstoffatom durch Natrium ersetzt und durch Jod herausgenommen unter Bildung des Diphenylbernsteinsäurenitrils:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5-CHNa-CN+J_2=2\,NaJ+\begin{matrix}C_6H_5-CH-CN\\ |\\ C_6H_5-CH-CN\end{matrix}$$

In dem entstehenden Diphenylbernsteinsäurenitril sind die Wasserstoffatome auch saurer Natur und können deshalb ihrerseits ebenfalls durch Natrium ersetzt und dieses durch Jod herausgenommen werden, unter Bildung des ungesättigten Nitrils:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_5-CNa-CN\\ |\\ C_6H_5-CNa-CN\end{matrix}+J_2=2\,NaJ+\begin{matrix}C_6H_5-C-CN\\ \|\\ C_6H_5-C-CN\end{matrix}$$

Versuche zur Addition von Brom an das Diphenylmaleïnsäurenitril.

(F. P. 158°.)

0,3 gr des Nitrils wurden in Eisessig aufgelöst und etwas weniger als die äquivalente Menge Brom in Eisessig hinzugefügt. Es trat keine merkliche Entfärbung ein, auch beim längeren Stehen am Lichte, bis zu 21 Tagen fand keine Entfärbung statt. Das Produkt wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag mit Äther ausgezogen und der Äther verdampft. Dabei scheidet sich ein gelber Körper aus, der bromfrei war und sich als unverändertes Diphenylmaleïnsäurenitril erwies. Es hatte also keine Bromaddition stattgefunden, die bei der Maleïnsäure selbst so leicht stattfindet. Zu ähnlichen Resultaten gelangte schon früher Reimer[1]). Diese

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 745.

Eigenschaft scheint nicht dem Nitril resp. dem Diphenylmaleïnsäureanhydrid allein zuzukommen, sondern allen substituierten Maleïnsäureanhydriden. So addieren die Pyrrocinchonsäure und die Xeronsäure bei gewöhnlicher Temperatur auch kein Brom (Fittig[1]), Weidel und Brix[2]).

Symmetrisches Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril.

Nach solchen Resultaten schien es mir wünschenswert auch noch Versuche zur Gewinnung symmetrisch-substituierter Diphenylbernsteinsäurenitrile anzustellen, um eventuell hier das Auftreten von Isomeren zu beobachten.

Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit Methylbenzylcyanid $C_6H_5 - CH(CH_3) - CN$ und Benzylbenzylcyanid $C_6H_5 - CH(CH_2 - C_6H_5) - CN$ angestellt, in welchen nur ein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom sich befindet. aus denen daher nur Nitrile der gesättigten Reihe entstehen konnten.

Zuerst versuchte ich Methylbenzylcyanid nach folgenden Gleichungen in symmetrisches Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril überzuführen:

$$\text{I.} \quad 2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CN + 2\,NaOCH_3 = 2\,CH_3OH + 2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}Na-CN$$

1) Ann. Chem. Pharm. 188, 70.
2) Monatsh. f. Chem. 3, 621.

$$\text{II. } C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-Na \; J + \; J \; Na-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_5 = 2\,NaJ$$

$$+ \; C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_5$$

Das Methylbenzylcyanid wurde nach der Vorschrift von V. Meyer[1]) aus Benzylcyanid durch Erwärmen mit Jodmethyl und trockenem, fein gepulvertem Ätznatron dargestellt.

5 gr des Methylbenzylcyanids wurden in 20 gr Methylalkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Natrium (ca. 0.9 gr) als Natriummethylat hinzugefügt und noch mit Äther versetzt. Alsdann wurde unter Kühlung und stetem Schütteln die berechnete Menge (circa 5.5 gr) Jod in ätherischer Lösung zugetropft. Es ist zweckmässig das Jod sehr langsam hinzuzufügen und nach dem Eintragen des Jods einige Zeit stehen zu lassen, da die letzten Reste Jod sehr langsam sich umsetzen. Alsdann wird die Lösung mit Quecksilber geschüttelt, um einen Überschuss an Jod zu entfernen. Zu der jodfreien Lösung fügt man direkt Wasser, wodurch eine wässrig-alkoholische und eine ätherische Schicht gebildet wird. Zwischen Äther und Wasser scheidet sich ein fester Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen auf dem Filter als weisser, krystallinischer Niederschlag zurückbleibt. Er ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther und leichter löslich in warmem Eisessig, Benzol und Alkohol. Der

1) Ann. d. Chem. Pharm. 250, 128.

Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei 226°, durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man weisse, seideglänzende, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 227°.

Stickstoffanalyse des Körpers:

0.159 gr Substanz gaben bei 759 mm Quecksilber und 15° C. 14.8 cbcm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5-CH(CH_3)-CN$ | $C_6H_5-CH(CH_3)-CN$	
N 10.77	10.89 %.

Es lag also symmetrisches Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril vor.

Die ätherische Schicht des Filtrats wurde mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Ich glaubte hierdurch eventuell das zweite isomere symmetrische Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril zu erhalten. Neben viel unverändertem Methylbenzylcyanid blieb wenig einer halbfesten harzigen Masse zurück, aus der durch Umkrystallisieren nur ein Körper vom Schmelzpunkt 227° isoliert werden konnte.

Weitere Versuche zur Auffindung eines Isomeren wurden nicht angestellt, da die Ausbeuten sowohl an Methylbenzylcyanid, wie auch an symmetrischem Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril sehr mangelhaft waren.

Symmetrisches Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitril.

Nun ging ich zum benzylierten Benzylcyanid über, welches in analoger Weise, wie das Methylbenzylcyanid

in symmetrisches Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitril übergeführt wurde:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} 2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-C_3H_5}{\underset{|}{CH}}-CN \end{array} + 2\,NaOC_2H_5$$

$$= 2\,C_2H_5OH + 2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-C_6H_5.}{\underset{|}{C}}Na-CN$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}-Na\;J + J\;Na-\overset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 = 2\,NaJ$$

$$+\;C_6H_5-\overset{\displaystyle C_6H_5-CH_2}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}-\!\!-\!\!-\overset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5$$

Das Benzylbenzylcyanid selbst wurde nach der Vorschrift von Janssen[1]) aus Benzylcyanid, Benzylchlorid und trockenem, festem Ätznatron dargestellt.

Das erhaltene Benzylbenzylcyanid wurde den gleichen Reaktionen wie das Methylbenzylcyanid unterworfen.

Beim Versetzen der ätherisch-alkoholischen Lösung mit Wasser, schied sich wie beim symmetrischen Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril zwischen Wasser- und Ätherschicht ein weisser Körper ab, der abfiltriert wurde und einen Schmelzpunkt 230—231° zeigte. Derselbe ist sehr schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform. Aus Alkohol umkrystallisiert scheidet er sich als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 232° aus.

1) Ann. d. Chem. Pharm. 250, 125.

0.110 gr Substanz gaben 6.1 cbcm feuchten Stickstoff bei 767 mm Quecksilber und 8° C.

0.097 gr Substanz gaben 0.311 gr Kohlensäure und 0.0528 gr Wasser.

Berechnet für $C_6H_5-CH(CH_2-C_6H_5)-CN$ / $C_6H_5-CH(CH_2-C_6H_5)-CN$

	Berechnet	Gefunden
N	6.79	6.76 %
C	87.38	87.40 „
H	5.83	6.05 „

Die Resultate der Analysen im Verein mit der Synthese des Körpers ergaben also, dass in dem erhaltenen Produkt

symm. Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitril

vorlag.

Die ätherische Schicht wurde vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Es blieb neben viel unverändertem benzylierten Benzylcyanid etwas von einem festen Körper zurück, der auch alle Eigenschaften des in Äther unlöslichen Produkts zeigte und auch bei 232° schmolz. Auch hier scheiterten bisher sämtliche Versuche zur Erhaltung eines zweiten Isomeren.

Nach den bisherigen Beobachtungen von V. Meyer und seinen Schülern [1]) überraschte mich die Bildung eines symmetrischen Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzylbenzylcyanid, in welchem der Methinwasserstoffatom sich stets als nicht vertretbar erwies. Es war daher von Interesse zu versuchen, ob die analogen Körper des Desoxybenzoins unter solchen Um-

1) Ann. d. Chem. Pharm. 250, 118—140; Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 1233.

ständen sich ähnlich verhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Methyldesoxybenzoin und das Benzyldesoxybenzoin nach der Vorschrift von V. Meyer und L. Oelkers[1]) dargestellt, und mit ihnen Versuche unter den zur Darstellung des symmetrischen Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril angegebenen Bedingungen angestellt, welche jedoch negative Resultate ergaben. Immer erhielt ich die ursprünglichen Produkte, das Methyldesoxybenzoin (vom F.-P. 53°) und das Benzyldesoxybenzoin (vom F.-P. 120°) zurück.

I. Methode zur Darstellung des symmetrischen Diphenylbernsteinsäurenitrils.

So standen die Versuche als gelegentlich einer Darstellung des Benzylcyanids aus Benzylchlorid und Cyankalium, nach der von Mann[2]) verbesserten Cannizaro'schen Vorschrift, neben Benzylcyanid ein fester Körper entstand, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, nach dem Umkrystallisieren aus heissem Eisessig den Schmelzpunkt 218° zeigte.

Stickstoffanalyse:

0.142 gr Substanz gaben 15.6 cbcm feuchten Stickstoff bei 748 mm Quecksilber und 24° C.

Berechnet für $C_6H_5-CH-CN$ / $C_6H_5-CH-CN$	Gefunden
N 12.07	12.12 %.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 1297.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1645.

Die erhaltenen Zahlen stimmten auf ein Diphenylbernsteinsäurenitril und auch das übrige Verhalten liess auf Identität dieses Körpers mit dem Reimer'schen Diphenylbernsteinsäurenitril schliessen.

Vorerst interessierte es mich, die Entstehung des Diphenylbernsteinsäurenitrils aufzuklären. Da aus Benzylcyanid ein Diphenylbernsteinsäurenitril nur durch Herausnahme je eines Methylenwasserstoffatoms aus zwei Molekülen Benzylcyanid entstehen kann,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH\boxed{H}-CN \\ C_6H_5-CH\boxed{H}-CN \end{array} = H_2 + \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH-CN \end{array},$$

so glaubte ich zunächst, dass sich das Diphenylbernsteinsäurenitril aus Benzylcyanid infolge Oxydation durch Luft, oder infolge eines Gehalts des Cyankaliums an cyansaurem Kali im Sinne der Gleichung gebildet habe

$$2\,C_6H_5-CH_2-CN + (O)KOCN = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_3-CH-CN \end{array}$$

Um diese Vermutung zu stützen wurden 10 gr Benzylcyanid mit der berechneten Menge cyansaurem Kalium in alkoholischer Lösung längere Zeit unter Rückfluss gekocht. Dabei bildet sich jedoch keine Spur von Diphenylbernsteinsäurenitril. Auch beim Kochen von Benzylcyanid mit Cyankalium unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft konnte keine Spur Diphenylbernsteinsäurenitril erhalten werden. Dagegen bestätigte sich eine andere Vermutung, nach welcher das Diphenylbernsteinsäurenitril seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Benzylchlorids durch Benzalchlorid verdankt.

Erhitzt man nämlich ein Molekül reines Benzylchlorid mit einem Molekül Benzalchlorid und drei Molekülen Cyankalium, so erhält man in beträchtlicher Menge Diphenylbernsteinsäurenitril:

$$C_6H_5-CH_2-Cl + C_6H_5-CHCl_2 + 3KCN = 3KCl + HCN + \begin{matrix} C_6H_5-CH-CN \\ | \\ C_6H_5-CH-CN \end{matrix};$$

eine Bildungsweise, deren Erklärung auf keine Schwierigkeiten stösst, und welche sich in ihren Einzelheiten zur Genüge klar legen lässt. Die Reaktion kann man in vier Phasen zerlegen.

Zunächst bildet sich Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium:

$$\text{I. } C_6H_5CH_2\vdots Cl + K\vdots CN = KCl + C_6H_5-CH_2-CN.$$

Dann reagiert das gebildete Benzylcyanid mit einem weiteren Molekül Cyankalium, wie in ähnlichen Fällen nach Zelinsky[1]) ganz allgemein geschieht, unter Bildung von Kaliumbenzylcyanid und Entwickelung von Blausäure, welche thatsächlich in erheblichen Mengen entweicht, und welche die Reaktion nur unter einem gut ziehenden Abzuge vorzunehmen gestattet:

$$\text{II. } C_6H_5-CH_2-CN + KCN = HCN + C_6H_5-CHK-CN.$$

Weiter wirkt jetzt Benzalchlorid, das nach Franchimont[2]) mit Cyankalium direkt sich nicht umsetzt, auf Kaliumbenzylcyanid ein:

$$\text{III. } C_6H_5-CHK-CN + C_6H_5CHCl_2 = KCL + \begin{matrix} C_6H_5-CH-CN \\ | \\ C_6H_5-CH-Cl. \end{matrix}$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 3166 u. 3398.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. V, 1048.

Und schliesslich kommt das dritte Molekül Cyankalium in folgender Weise zur Wirkung:

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH-Cl+K\,CN \end{array} = KCl + \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH-CN \end{array}$$

Gemäss der Gleichungen II. bis IV. kann man das Diphenylbernsteinsäurenitril bequem darstellen, wenn man Benzylcyanid und Benzalchlorid zu gleichen Molekülen mit zwei Molekülen Cyankalium unter Rückfluss in alkoholisch-wässriger Lösung bis zur aufhörenden Blausäureentwickelung erhitzt.

Zur Darstellung des symmetrischen Diphenylbernsteinsäurenitrils verfährt man hiernach in folgender Weise:

In einem geräumigen Kolben wird die berechnete Menge (ca. 11 gr) Cyankalium gebracht und durch Zusatz von etwas Wasser angefeuchtet. Dann fügt man (ca. 10 gr) Benzylcyanid, die berechnete Menge (ca. 14 gr) Benzalchlorid, etwa das doppelte Volumen Alkohol hinzu und erwärmt das Ganze 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten scheidet sich das symmetrische Diphenylbernsteinsäurenitril direkt aus. Dasselbe wird abfiltriert und erst mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt schmolz bei 210°. Aus viel heissem Eisessig umkrystallisiert scheidet es sich in schönen durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 218° aus. Das symmetrische Diphenylbernsteinsäurenitril ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol, leichter löslich in den heissen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt ca. 50—60 % der theoretischen Menge.

Zur Verbesserung der Ausbeute versuchte ich die Reaktion unter Druck auszuführen:

In ein böhmisches Glasrohr wurden 6 gr Benzylcyanid, 8.5 gr Benzalchlorid und 7 gr Cyankalium mit dem zweifachen Volumen Alkohol gebracht und fünf Stunden auf 100—110° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entwich viel Blausäure und am Boden hatte sich ein Krystallbrei von Diphenylbernsteinsäurenitril abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Auskrystallisieren schmolz der Körper bei 218°. Doch war die Ausbeute nicht höher, als beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von etwas Wasser wird die Reaktion beschleunigt und verläuft günstiger als bei völligem Abschluss von Wasser.

Bei der eben beschriebenen Darstellungsweise des Nitrils blieb ich jedoch nicht stehen. Vielmehr ergab sich im Verlauf der Versuche noch eine

II. Bildungsweise des (symmetr.) Diphenylbernsteinsäurenitrils,

welche ebenso bequem ist und nach welcher, weil sie bei niederer Temperatur verläuft, schliesslich grössere Mengen des Körpers dargestellt und diese dann in die Isomeren zerlegt wurden. Um auf diese zweite Darstellungsweise zu kommen, muss ich aber zunächst noch einige nicht direkt hierher gehörige, negativ verlaufene Versuche erwähnen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Cyankalium sich mit Benzylcyanid unter Entwickelung von Blausäure umsetzt, brachte mich auf die in theoretischer Hinsicht immer noch nicht genügend aufgeklärte Bildungsweise

des Benzoins aus Benzaldehyd und Cyankalium. Schon früher sprach E. Knoevenagel[1]) die Vermutung aus, dass sich bei der Benzoinbildung zunächst Cyankalium an Benzaldehyd ähnlich der Blausäure anlagere und dann anderweitig wieder abspalte. Nach den Untersuchungen von Zelinsky[2]) und den erwähnten Beobachtungen über die Bildung des Diphenylbernsteinsäurenitrils schien es mir nicht ausgeschlossen, dass der Bildung des Benzoins folgende Reaktionen zu Grunde liegen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + KCN = HCN + C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow K.\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + HCN = C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow OH\\ -H\\ \searrow CN.\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow K\end{matrix} + C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow OH\\ -H\\ CN\end{matrix} = KCN + $$

$$+ C_6H_5-CO-CH(OH)-C_6H_5.$$

Um diese Annahme zu stützen, liess ich Benzaldehyd und Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Benzylchlorid einwirken, in der Hoffnung dass, im Falle Benzaldehydkalium gebildet wird, dieses, wenn auch nur zum kleinen Teile, mit Benzylchlorid Desoxybenzoin bilden würde:

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow K\end{matrix} + Cl\,CH_2-C_6H_5 = KCl$$

$$+ C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5.$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 1346.
2) loc. cit.

Aus dem Reaktionsprodukt konnte bisher freilich kein Desoxybenzoin erhalten werden, sodass diese Deutung der Benzoinbildung, so einfach sie scheint, zur Zeit noch völlig theoretischer Natur bleibt.

Dagegen führte dieser Versuch neben Benzoin, *α*-Phenylzimmtsäurenitril und einem stickstoffhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 180—181^{0}, der nicht näher untersucht wurde — sonderbarerweise in nicht zu übersehender Menge wiederum zu Diphenylbernsteinsäurenitril, selbst wenn ich von ganz reinem Benzaldehyd und Benzylchlorid ausging.

Anfangs machte es einige Schwierigkeiten, den Bildungsvorgang des Diphenylbernsteinsäurenitrils aufzuklären, schliesslich gelang es mir aber, denselben richtig zu interpretieren und die angenommenen Vorgänge durch Versuche zu stützen. Ohne näher auf die verschiedenartigsten Versuche einzugehen, welche mich dazu führten, möge die Bildung des Diphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzaldehyd und Benzylchlorid bei Gegenwart von Cyankalium durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$\text{I.}\quad C_6H_5-CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5-CH_2-CN.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-CH_2-CN + KCN = HCN + C_6H_5-CHK-CN.$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HCN = C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -H\\ \diagdown CN.\end{matrix}$$

$$\text{IV.}\quad C_6H_5-CH_2-CN + C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -H\\ \diagdown CN\end{matrix}(+KCN) = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5-CH-CN\\ |\\ C_6H_5-CH-CN.\end{matrix}$$

Danach sollte durch Wasserabspaltung aus Benzylcyanid und Mandelnitril Diphenylbernsteinsäurenitril ent-

stehen. Erwärmt man nun nach Gleichung IV ein Molekül Benzylcyanid mit einem Molekül Mandelnitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden am zweckmässigsten auf 50—60°, so scheiden sich ca. 50% eines Körpers ab, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 220—221° zeigte. Alle Eigenschaften dieses Körpers sind vollkommen mit denen des Reimer'schen Diphenylbernsteinsäurenitrils, wie auch mit denjenigen des nach der ersten Methode dargestellten Nitrils identisch. Auch die Stickstoffanalyse gab Zahlen, die auf das Diphenylbernsteinsäurenitril stimmten:

0.0740 gr Substanz lieferten 7.6 cbcm feuchten Stickstoff bei 752 mm Quecksilber und 11° C.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5-CH-CN$ | $C_6H_5-CH-CN$	
	N 12.07	12.10%.

Die Darstellung wird am besten in folgender Weise vorgenommen:

32 gr Benzylcyanid werden mit äquivalenten Mengen gepulvertem Cyankalium (ca. 20 gr) und Mandelnitril — letzteres wurde nach Spiegel[1]) aus Benzaldehyd und nascierender Blausäure dargestellt — (ca. 35 gr) in alkoholischer Lösung, der wenig Wasser zugesetzt wurde, erhitzt. Schon während des Erwärmens schied sich das Condensationsprodukt aus. Man lässt erkalten, filtriert mittelst einer Saugpumpe, wäscht mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser aus und krystallisiert aus heissem Eisessig schnell um. Es scheiden sich weisse Nadeln

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 239.

von ca. 221° Schmelzpunkt ab. Die Ausbeute beträgt 50—60 % der Theorie. Auch in grösseren Mengen geht die Reaktion sehr gut vor sich und ohne die Ausbeute zu erniedrigen.

In welcher Weise das Cyankalium bei der Kondensation beteiligt ist, bleibt vor der Hand unaufgeklärt. Mandelnitril liefert mit Benzylcyanid bei Abwesenheit von Cyankalium kein Kondensationsprodukt und auch Versuche, das Cyankalium durch andere wasserentziehende Mittel zu ersetzen, schlugen fehl. Geschmolzenes essigsaures Natrium wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme bei 50—60°, noch in der Bombe bei 120° auf ein Gemisch von gleichen Molekülen Mandelnitril und Benzylcyanid kondensierend; auch ähnliche Versuche mit Chlorzink gaben stets nur die ursprünglichen Körper zurück.

Natriumalkoholat, an Stelle des Cyankaliums angewandt, lieferte dagegen schon beim Stehenlassen in der Kälte immer nur α-Phenylzimmtsäurenitril nach folgendem Schema:

$$\text{I.}\quad C_6H_5-C\begin{cases}OH\\H\\CN\end{cases} + NaOC_2H_5 = C_2H_5OH + NaCN + C_6H_5-CHO.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-C\begin{cases}H\\=O\end{cases} + C_6H_5-C\begin{cases}CN\\H_2\end{cases} = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5-C-CN\\ \Vert \\ C_6H_5-CH.\end{matrix}$$

Bei verschiedenen Darstellungen des Diphenylbernsteinsäurenitrils merkte ich immer eine grosse Schwankung in dem Schmelzpunkt des Diphenylbernsteinsäurenitrils. Trotzdem die Produkte aus Eisessig umkrystallisiert waren und stets innerhalb eines Grades schmolzen, schwankte der Schmelzpunkt bei den verschiedenen Produkten doch von 206—221°. Es schien daher möglich, dass in den verschieden schmelzenden Produkten Gemenge zweier oder mehrerer Körper vorlagen, und in der That gelang mir nach zahlreichen Versuchen eine Trennung auf folgendem Wege:

Kocht man die aus Eisessig, unter Vermeidung längeren Erhitzens mit demselben, umkrystallisierten und alsdann nie höher als bei 225° schmelzenden Produkte 12—18 Stunden mit absolutem Alkohol unter Rückfluss, so bleibt der allergrösste Teil der Substanz ungelöst und schmilzt, wenn er noch heiss von der Mutterlauge getrennt wird bei 239—240°. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten zunächst ein Körper, welcher nur wenig unter 239° schmilzt. Dann folgen beim Einengen und zeitweisen Krystallisierenlassen der Mutterlaugen, Krystallisationen, welche nach und nach niedriger schmelzen.

Ist schliesslich der Alkohol bis auf einen kleinen Rest verdampft, so scheidet sich eine dichte Krystallisation eines Körpers aus, der bei 159—160° schmilzt und ganz andere Eigenschaften als das bei 239—240° schmelzende Produkt besitzt. Die Krystallisationen, deren Schmelzpunkte zwischen 239—240° einerseits und 159°—160° andererseits liegen, gehören Gemengen der beiden Körper von den Grenzschmelzpunkten an und lassen sich durch wiederholtes Kochen mit Alkohol ebenfalls in diese zerlegen.

Beiden Körpern kommt, wie weiter unten folgende Versuche lehren, die gleiche Zusammensetzung des symmetrischen Diphenylbernsteinsäurenitrils zu. Zur Unterscheidung beider soll der Körper vom Schmelzpunkt 159—160° gleich hier als symmetrisches α-Diphenylbernsteinsäurenitril und der bei 239—240° schmelzende als symmetrisches β-Diphenylbernsteinsäurenitril bezeichnet werden, wenn auch die Begründung dieser Bezeichnungsweise sich erst durch das im Folgenden Mitgeteilte ergiebt.

β-Diphenylbernsteinsäurenitril.
(F. P. 239—240°.)

Dieses Nitril ist in den Rohprodukten in vorwiegender Menge enthalten und daraus leicht rein von Beimengungen des Isomeren zu gewinnen: man braucht das Rohprodukt nur mehrere Stunden mit Eisessig sieden zu lassen, bevor man es aus demselben krystallisieren lässt. Durch diese Operation wird nämlich das im Rohprodukte vorhandene, niedrig schmelzende α-Diphenylbernsteinsäurenitril, wie weiter unten gezeigt wird, in die hochschmelzende Modifikation umgewandelt. Auch auf andere Weise, durch Auskochen des fein zerriebenen Rohprodukts mit Alkohol, lässt sich die β-Verbindung in reinem Zustande erhalten, wenngleich etwas mühsamer als nach dem anderen Verfahren, da die beiden Körper trotz grosser Löslichkeitsdifferenzen, vielleicht infolge Isomorphie ausserordentlich an einander haften. Kocht man das Rohprodukt 12—18 Stunden unter Rückfluss wiederholt mit Alkohol, so geht das α-Diphenylbernsteinsäurenitril, welches in reinem Zustande in kaltem Alkohol leicht löslich ist, allmählich in Lösung,

während das β-Diphenylbernsteinsäurenitril als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 239—240° zu allermeist ungelöst zurückbleibt. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird das β-Nitril in farblosen Nadeln erhalten, welche leicht löslich sind in heissem, wenig löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und löslich in heissem Alkohol. Das β-Diphenylbernsteinsäurenitril dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Es entspricht, wie später gezeigt wird, der Reimer'schen[1]) β-Diphenylbernsteinsäure.

α-Diphenylbernsteinsäurenitril.

(F. P. 159—160°.)

Die von dem hochschmelzenden β-Diphenylbernsteinsäurenitril abfiltrierte alkoholische Lösung wird eingeengt. Beim Erkalten derselben scheidet sich zunächst noch etwas gelöstes β-Nitril (F. P. 239—240°) aus, bei weiterem Einengen krystallisiert ein Gemisch beider Körper und erst wenn man die Mutterlauge fast vollständig eingedampft hat scheidet sich α-Diphenylbernsteinsäurenitril von ca. 160° Schmelzpunkt aus. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol wird es völlig gereinigt und schmilzt alsdann scharf bei 159—160°.

Stickstoffanalyse:

0.071 gr Substanz gaben 7.7 cbcm feuchten Stickstoff bei 754 mm Quecksilber und 22° C.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5-CH-CN$ $\vert$ $C_6H_5-CH-CN$	
	N 12.07	12.19 %.

1) loc. cit.

Das α-Diphenylbernsteinsäurenitril (F.-P. 159—160°) ist im Gegensatz zum isomeren β-Diphenylbernsteinsäurenitril (F.-P. 239—240°) leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig. Aus Alkohol erhält man es in weissen seideglänzenden Krystallen, welche, wie weiter unten gezeigt wird, der Reimer'schen[1]) α-Diphenylbernsteinsäure entsprechen. Wie das β-Nitril dreht das α-Diphenylbernsteinsäurenitril die Polarisationsebene des Lichtes nicht.

Versuche zur Umlagerung des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils.

(F. P. 239–240°.)

Da durch die empirische Zusammensetzung, sowie die Synthese der beiden Diphenylbernsteinsäurenitrile ihre Strukturidentität nahe gelegt war, so schien es von Wichtigkeit Versuche zur Umlagerung des einen Nitrils in das Andere anzustellen, um sie dadurch als Raumisomere näher zu kennzeichnen. Zunächst versuchte ich das β-Diphenylbernsteinsäurenitril vom Schmelzpunkt 239—240°, ähnlich wie dies von Zelinsky und Besredka[2]) bei den Dimethylglutarsäuren geschah, in das α-Diphenylbernsteinsäurenitril vom Schmelzpunkt 159° —160° umzulagern.

Bei längerem Kochen des hochschmelzenden Diphenylbernsteinsäurenitrils mit Eisessig oder Benzol unter gewöhnlichem Druck wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachtet. Selbst Versuche in der Bombe hatten keinen Erfolg.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1802.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 464.

Als 1 gr des β-Nitrils mit 10—15 cbcm absolutem Alkohol überschichtet und in einer Bombe auf 150–160° drei Stunden lang erhitzt wurde, trat keine Veränderung des Schmelzpunktes ein; bei höherer Temperatur 180° und darüber trat unter sonst gleichen Bedingungen eine teilweise Spaltung ein. Beim Öffnen der Bombe machte sich deutlicher Blausäuregeruch bemerkbar, und beim Verdampfen der alkoholischen Lösung schied sich ein Körper in weissen seideglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 94° ab. Nach dem Umkrystallisieren erhielt ich neben geringen Mengen unverändertem Diphenylbernsteinsäurenitril einen Körper vom konstanten Schmelzpunkt 84°, der sich seinem gesamten Verhalten zufolge, als α-Phenylzimmtsäurenitril erwies, das nach folgender Gleichung entstanden war:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown \boxed{\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}}\end{matrix} \\ | \\ C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown H\end{matrix} \end{matrix} = HCN + \begin{matrix} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-C-H \end{matrix}$$

Bei 220° C. findet eine vollständige Zersetzung des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils statt.

Dieselben Versuche wurden mit Eisessig angestellt:

1 gr des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils wurde mit 10—15 cbcm Eisessig in der Bombe zuerst auf 100—120° 3—4 Stunden lang erhitzt, wobei keinerlei Veränderung eintrat; dagegen bei 160—180° und 2—3 stündigem Erhitzen hatte sich das β-Nitril verändert. Nach dem Einengen des Reaktionsproduktes schied sich ein Körper vom Schmelzpunkt 194—196° aus, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert farblose, grosse, derbe Krystalle bildete und bei 200° schmolz. Er ist in Alkalien lös-

lich und wird aus der Lösung durch Säuren gefällt; er enthält Stickstoff und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.171 gr Substanz lieferten 8.8 cbcm feuchten Stickstoff bei 753 mm Quecksilber und 22° C.

Berechnet für | Gefunden

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad > NH \\ C_6H_5-CH-CO \end{array} \text{ od. } \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH-COOH \end{array}$$

N 5.88 — 5.77 %.

Der Körper ist demnach entweder ein Diphenylbernsteinsäureïmid oder eine Nitrilsäure:

$$\text{I. } \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad > NH \\ C_6H_5-CH-CO \end{array} \text{ oder II. } \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH-COOH. \end{array}$$

Versuche zur Umlagerung des α-Diphenylbernsteinsäurenitrils.

(F. P. 159–160°.)

Während es nicht gelang das β-Diphenylbernsteinsäurenitril in die α-Verbindung umzulagern, trat das Umgekehrte sehr leicht ein. Kocht man α-Diphenylbernsteinsäurenitril unter gewöhnlichem Druck mit Eisessig oder Mineralsäuren, so geht es glatt in das β-Diphenylbernsteinsäurenitril über:

0.2 gr α-Diphenylbernsteinsäurenitril wurden in Kölbchen mit etwas konzentrierter Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser längere Zeit erhitzt. Nach etwa zehnstündigem Kochen war beinahe alles in das β-Diphenylbernsteinsäurenitril (F.-P. 239—240°) mit seinen charakteristischen Eigenschaften übergegangen. Auch wenn

man das α-Nitril mit Eisessig 3—4 Stunden lang bei gewöhnlichem Druck kocht erhält man das hochschmelzende β-Nitril.

Diese Versuche zeigen, dass das α-Diphenylbernsteinsäurenitril die labile Modifikation, das β-Diphenylbernsteinsäurenitril hingegen die stabile repräsentiert; daher dürfte auch das α-Diphenylbernsteinsäurenitril der α-Diphenylbernsteinsäure und das β-Nitril der β-Diphenylbernsteinsäure entsprechen.

Verseifung des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils.

1 gr des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils wurde mit 10—15 cbcm konzentrierter Salzsäure überschichtet und in einer Bombe 2—3 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt vom ausgeschiedenen Niederschlage abfiltriert, möglichst gut mit Wasser von Salzsäure befreit und zur Reingewinnung der Säure in Alkalien gelöst. Es ging fast alles in Lösung. Die Salzlösung wurde ausgeäthert, mit Salzsäure wieder gefällt, der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich ein schweres, weisses Pulver vom Schmelzpunkt 229—230° aus, welches die von Reimer[1]) für die β-Dibenzyldicarbonsäure angeführten Eigenschaften besitzt.

Kohlenwassersoffbestimmung:

0.1025 gr Substanz gaben 0.268 gr Kohlensäure und 0.049 gr Wasser.

---

1) loc. cit.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5-CH-COOH$ $\vert$ $C_6H_5-CH-COOH$	
	C 71.11	71.22 %
	H 5.19	5.31 „

Der Schmelzpunkt war stets der Angabe von Reimer entsprechend gefunden (229—230°), während W. Roser[1]) 252° anführt und Anschütz-Bendix[2]) 245° für die β-Dibenzyldicarbonsäure angeben. Worauf die Unterschiede beruhen, lässt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit erklären.

Verseifung des α-Diphenylbernsteinsäurenitrils.
(F. P. 159—160°.)

Dieses Nitril wurde unter gleichen Bedingungen wie das β-Diphenylbernsteinsäurenitril verseift und der Bombeninhalt wie oben angegeben verarbeitet. Hier wurde dieselbe β-Diphenylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 229—230° erhalten, welche beim Verseifen des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils entsteht.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0.097 gr Substanz gaben 0.252 gr Kohlensäure und 0.048 gr Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5-CH-COOH$ $\vert$ $C_6H_5-CH-COOH$	
	C 71.11	70.90 %
	H 5.19	5.42 „

1) Ann. d. Chem. Pharm. 247, 152.
2) loc. cit. (Seite 91).

Dass auch in diesem Falle die β-Diphenylbernsteinsäure entstand überraschte keineswegs, da schon Reimer[1]) zeigte, dass die α-Dibenzyldicarbonsäure vom Schmelzpunkt 183° beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in der Bombe in die entsprechende β-Säure übergeht.

Darstellung des ungesättigten Körpers aus β-Diphenylbernsteinsäurenitril.

(F. P. 239—240°.)

2.2 gr β-Nitril wurden fein zerrieben, mit 10 gr Methylalkohol und 10 gr alkoholfreien Äther überschichtet und die äquivalente Menge Jod in ätherischer Lösung hinzugefügt. Zu dem Gemisch lässt man die berechnete Menge Natrium, gelöst in der zwölffachen Menge Methylalkohol, langsam zutropfen und verfährt im Übrigen wie bei der Darstellung des Diphenylmaleïnsäurenitrils.[2]) Nach dem Verdampfen des Äthers und Eingiessen des eingeengten Rückstandes im Wasser schied sich ein Körper ab, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert bei 158° schmolz und alle Eigenschaften des von Reimer[3]) erhaltenen Diphenylmaleïnsäurenitrils aufweist.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali und darauf folgendem Ausfällen mit Salzsäure bildete sich das Diphenylmaleïnsäreanhydrid vom Schmelzpunkt 155°.

Versuche auf die gleiche Weise vom α-Diphenylbernsteinsäurenitril ausgehend zu einem ungesättigten

1) loc. cit.
2) diese Diss., Seite 14—15.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 742.

Nitril zu gelangen konnten aus Mangel an genügenden Mengen α-Diphenylbernsteinsäurenitril bisher nicht mit Sicherheit ausgeführt werden, obwohl dieser Versuch für die Theorie Fumar- und Maleïnsäurereihe von Interesse gewesen wäre.

Die vorliegende Arbeit ist im Universitäts-Laboratorium zu Heidelberg ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Professor Dr. Victor Meyer, sowie Herrn Dr. E. Knoevenagel für das mir während der Arbeit stets zugewendete rege Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Curriculum vitae.

Der Verfasser, Luka Chalanay, Sohn des Gutsbesitzers J. Chalanay, russischer Unterthane, geboren am 13./25. Oktober 1868 in der Stadt Kischineff, Gouvernement Bessarabien, trat im August 1882 in das Realgymnasium ein, welches er 1886 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Immatrikuliert wurde er zum Sommer-Semester 1887 an der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig, wo er drei Jahre studierte. Im Oktober 1890 liess sich derselbe an der Ruperto-Carola-Universität zu Heidelberg immatrikulieren, welcher er bis zu seinem im Mai 1892 bestandenen Doktorexamen angehörte.

Während seiner Studienzeit besuchte der Verfasser Laboratorien und Vorlesungen folgender Professoren: R. Blasius, L. Gattermann, Jacobson, J. Kloos, F. Knapp, Lüderssen, Lüdicke, R. Meyer, V. Meyer, M. Müller, R. Otto, Quincke, Rosenbusch, Weber.